

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-73226
(P2001-73226A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
D 0 1 F	8/06	D 0 1 F	4 L 0 3 7
	8/16		4 L 0 4 1
	9/14		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-244123

(22) 出願日 平成11年8月30日 (1999.8.30)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年4月9日
日本学術振興会開催の「炭素材料第117委員会第249回本
委員会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000163000

群栄化学工業株式会社
群馬県高崎市宿大類町700番地

(72) 発明者 木村 勝

群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学
工業株式会社内

(72) 発明者 掛川 吉高

群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学
工業株式会社内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合繊維、フェノール系極細炭素繊維およびそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 極細炭素繊維の前駆体として好適な複合繊維、耐熱性、耐薬品性等に優れ、比表面積が大きいフェノール系極細炭素繊維、紡糸性、生産性、作業性に優れた複合繊維の製造方法およびフェノール系極細炭素繊維の製造方法を提供する。

【解決手段】 フェノール樹脂とポリエチレンを混練、熔融紡糸してなり、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維である複合繊維、これを炭素化してなるフェノール系極細炭素繊維、フェノール樹脂とポリエチレンを混練した後、紡糸口金から押出する複合繊維の製造方法、および、該複合繊維の製造方法で得られた複合繊維を炭素化するフェノール系極細炭素繊維の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール樹脂とポリエチレンを混練、溶融紡糸してなり、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維であることを特徴とする複合繊維。

【請求項2】 島成分のフェノール樹脂が、硬化処理されていることを特徴とする請求項1記載の複合繊維。

【請求項3】 請求項2記載の複合繊維を炭素化してなることを特徴とするフェノール系極細炭素繊維。

【請求項4】 フェノール樹脂とポリエチレンを混練した後、紡糸口金から押出して、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維を溶融紡糸することを特徴とする複合繊維の製造方法。

【請求項5】 さらに、島成分のフェノール樹脂を硬化させることを特徴とする請求項4記載の複合繊維の製造方法。

【請求項6】 請求項5記載の複合繊維の製造方法で得られた複合繊維を炭素化することを特徴とするフェノール系極細炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フェノール系極細炭素繊維の前駆体に好適な複合繊維、耐熱性、耐薬品性に優れ、比表面積が大きいフェノール系極細炭素繊維、およびこれらを生産性よく製造する製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フェノール系繊維を炭素化して得られるフェノール系炭素繊維は、耐熱性、耐薬品性、導電性に優れており、断熱材、シール材、電極材などの幅広い分野で利用されている。中でも、繊維径の小さいフェノール系極細炭素繊維は、比表面積や吸着速度が大きいことから、高性能の吸着材や、触媒担体への応用も期待されている。また、繊維径が小さいことから、高密度の炭素繊維織布、不織布などへの利用も期待される。

【0003】フェノール系極細炭素繊維を製造するためには、極細のフェノール系繊維を作る必要がある。従来の溶融紡糸の技術を用いて極細のフェノール系繊維を作る方法としては、紡糸口金の樹脂の吐出口を小径にし、紡糸速度を上げてフェノール繊維を溶融紡糸する方法、フェノール樹脂と他の樹脂とを特殊な口金から押出して海島型複合繊維を溶融紡糸し、その海成分の樹脂のみを機械的に除去、または溶剤等を用いて除去し、島成分のフェノール樹脂のみを取り出す方法などが挙げられる。そしてこれらの前駆体繊維を炭素化することにより極細の炭素繊維が製造される。

【0004】しかしながら、フェノール系繊維の原料となるフェノール樹脂は、完全非晶性であり、重合度が低いため、紡糸は難しい。また、得られるフェノール系繊

維は、強度、伸度が不十分であり、極めて脆いという欠点を有していた。そのため、小径の紡糸口金を用い、紡糸速度を上げる方法では、極端に生産性が落ちてしまうという問題があった。また、吐出されたフェノール樹脂が紡糸口金に非常に近い位置で冷却固化されてしまうため、紡糸時の延伸効果がほとんど期待できず、その繊維径は12 μ m程度が限界であった。また、フェノール樹脂が脆いため、紡糸後に延伸処理ができず、延伸によるフェノール系繊維の細繊維化は事実上不可能であった。また、特殊な口金を使用する場合には、口金の形状が極めて複雑になるため、生産性が格段に落ち、また、繊維径10 μ m以下のフェノール繊維を得ることは不可能であった。さらに、海成分を溶剤等で除去する方法の場合、多量の溶剤を必要とするため、作業環境を著しく悪化させるという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】よって、本発明の目的は、フェノール系極細炭素繊維の前駆体として好適に用いることができる複合繊維、耐熱性、耐薬品性に優れ、比表面積が大きいフェノール系極細炭素繊維、紡糸性、生産性、作業性に優れた複合繊維の製造方法およびフェノール系極細炭素繊維の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の複合繊維は、フェノール樹脂とポリエチレンを混練、溶融紡糸してなり、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維であることを特徴とする。また、島成分のフェノール樹脂は、硬化処理されていることが望ましい。また、本発明のフェノール系極細炭素繊維は、前記複合繊維を炭素化してなることを特徴とする。

【0007】また、本発明の複合繊維の製造方法は、フェノール樹脂とポリエチレンを混練した後、紡糸口金から押出して、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維を溶融紡糸することを特徴とする。また、本発明の複合繊維の製造方法においては、さらに、島成分のフェノール樹脂を硬化させることが望ましい。また、本発明のフェノール系極細炭素繊維の製造方法は、前記複合繊維の製造方法で得られた複合繊維を炭素化することを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係るフェノール樹脂とは、フェノール類とアルデヒド類とを反応触媒の存在下に縮合重合反応させて得られるものである。フェノール類としては、例えば、フェノール、 α -クレゾール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、ビスフェノール-A、2,3-キシレノール、3,5-キシレノール、 p -ターシャリブチルフェノール、レゾルシノール等が挙げられる。アルデヒド類とし

ては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等が挙げられる。

【0009】アルデヒド類とフェノール類のモル比は、特に限定はされないが、好ましくは0.6:1~0.86:1である。反応触媒としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸、クエン酸、酒石酸等のオキシカルボン酸、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等の亜鉛化合物等が挙げられる。

【0010】本発明に係るフェノール樹脂は、線状分子のものに限定されず、一部枝状分子のものでもよい。また、その組成は、単一のフェノール樹脂からなるものでも、2成分以上を任意の割合で混合したものでもよい。フェノール樹脂の分子量も、特に限定はされないが、溶融紡糸に適切な温度範囲で可融であり、溶融紡糸に適切な粘度範囲を有するためには、その分子量は500~50,000の範囲にあることが好ましい。

【0011】本発明に係るポリエチレンとしては、高圧法低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのエチレンの単独重合体またはエチレンと α -オレフィンとの共重合体；エチレン・酢酸ビニル共重合体などのエチレンと他のビニル系単量体との共重合体等が挙げられる。

【0012】エチレンと共重合される α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。他のビニル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル等のビニルエステル；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n -ブチル等の(メタ)アクリル酸およびそのアルキルエステルなどが挙げられる。

【0013】本発明のフェノール系複合繊維には、必要に応じて各種添加剤が添加されていてもよい。添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料などが挙げられる。

【0014】次に、本発明の複合繊維およびフェノール系極細炭素繊維の製造方法について説明する。まず、あらかじめフェノール樹脂とポリエチレンを混合し、混練する。この混合樹脂を溶融状態で紡糸口金から押出し、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である、海島型の複合繊維を溶融紡糸する。さらに、島成分のフェノール樹脂を硬化処理し、硬化処理された複合繊維を得る。ついで、この硬化処理された複合繊維を、不活性雰囲気下で炭素化し、フェノール系極細炭素繊維を得る。

【0015】フェノール樹脂とポリエチレンの混合比率は、特に限定はされないが、好ましくはフェノール樹脂が10~60重量%、ポリエチレンが90~40重量%であり、より好ましくはフェノール樹脂が30~50重量%、ポリエチレンが70~50重量%である。フェノール樹脂が10重量%未満では、十分なフェノール系極細炭素繊維得られなくなるおそれがあり、フェノール樹脂が60重量%を超えると、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維が得にくくなるおそれがある。

【0016】フェノール樹脂とポリエチレンの混練の温度は、特に限定はされないが、好ましくは90~200℃の範囲であり、より好ましくは120~160℃の範囲である。フェノール樹脂とポリエチレンの混練の時間は、樹脂の量やフェノール樹脂とポリエチレンの混合比率、島成分であるフェノール樹脂の目的とする繊維径によって適宜選択され、特に限定はされない。例えば、フェノール樹脂とポリエチレンを50:50(重量比)で混練する場合、混練時間は、混合樹脂100g当たり40~60分である。混練装置としては、公知のものを用いることができ、例えば、押出機型混練機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、高速二軸連続ミキサなどが挙げられる。

【0017】溶融紡糸時の温度は、特に限定はされないが、好ましくは120~200℃の範囲であり、より好ましくは140~170℃の範囲である。紡糸口金の孔径は、目的とする複合繊維の繊維径によって適宜選択され、特に限定はされないが、好ましくは0.1~1.0mm、より好ましくは0.2~0.5mmである。溶融方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、押出機方式、メルター方式などが挙げられる。加熱方法も、電熱方式、蒸気加熱方式、熱媒加熱方式のいずれの方法も可能である。紡糸速度は、特に限定はされないが、好ましくは50~3,000m/分、より好ましくは200~1,500m/分である。溶融紡糸は、フェノール樹脂とポリエチレンを溶融混練し、これを溶融状態のまま直接紡糸してもよく、フェノール樹脂とポリエチレンを混練し、一旦ペレット化した後、ペレットを溶融紡糸してもよい。

【0018】フェノール樹脂の硬化処理は、公知の方法で行われ、例えば、架橋触媒の存在下、アルデヒド類でフェノール樹脂を硬化させる方法などが挙げられる。架橋触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸等の酸性触媒、アンモニア、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム等の塩基性触媒が挙げられる。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等が挙げられる。

【0019】硬化処理時における反応条件は、架橋触媒およびアルデヒド類の種類、使用量、反応方法等により適宜選択され、例えば、架橋触媒として塩酸、アルデヒド類としてホルムアルデヒドを用いる場合、塩酸5~20重量%、ホルムアルデヒド5~20重量%の水溶液を用い、60~110℃で、3~30時間処理する。

【0020】複合繊維の炭素化は、公知の方法で行われる。炭素化で使用される不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられる。炭素化の温度は、好ましくは600～1200℃の範囲、より好ましくは800～1,000℃の範囲である。

【0021】本発明の複合繊維は、海成分がポリエチレンであり、島成分が極細のフェノール樹脂である海島型複合繊維であるので、フェノール系極細炭素繊維の前駆体として好適に用いることができる。また、フェノール樹脂とポリエチレンを混練、熔融紡糸してなるものなので、複雑な設備や特殊な紡糸口金を使用することなく製造でき、生産性がよく、低コストである。また、フェノール樹脂が硬化処理されていれば、炭化したときに比表面積の大きい炭素繊維を得やすくなる。また、本発明のフェノール系極細炭素繊維は、本発明の複合繊維を炭素化してなるものであるため、耐熱性、耐薬品性に優れ、また、海成分のポリエチレンが熱分解によって除去されて極細となっているので、比表面積が大きい。

【0022】また、本発明の複合繊維の製造方法は、フェノール樹脂とポリエチレンを混練した後、熔融紡糸する方法であるので、複雑な設備や特殊な紡糸口金を使用することなく、紡糸性よく、生産性を落とさずに、フェノール系極細炭素繊維の前駆体に好適な複合繊維を低コストで得ることができる。フェノール樹脂とポリエチレンを混練し、熔融紡糸する方法によって、海島型の複合繊維が製造できる理由としては、以下のようなことが考えられる。フェノール樹脂とポリエチレンとは相溶性が悪く、これらを混練しても、フェノール樹脂がポリエチレンの中で分散することはない。したがって、この混合樹脂を紡糸した場合、ポリエチレン中のフェノール樹脂は、繊維軸と平行に連続的に延びた縦縞状の島成分となっていると考えられる。

【0023】さらに、島成分のフェノール樹脂を硬化させた場合、炭化したときに比表面積の大きい炭素繊維となりやすい、炭素繊維前駆体として好適な複合繊維を得ることができる。また、本発明のフェノール系極細炭素繊維の製造方法は、前記複合繊維の製造方法で得られたフェノール系複合繊維を炭素化する方法であるので、海成分のポリエチレンのみが熱分解により消失して極細の炭素繊維となり、海成分を溶剤等で除去する必要が無く、作業環境が著しく改善され、極細炭素繊維が容易に得られる。

【0024】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を詳しく説明する。本実施例におけるフェノール系極細炭素繊維の物性の測定方法は以下の通りである。

(引張強度) JIS R-7601に準拠し、オリエンテック社製のテンシロンRTM25引張試験器を使用して測定した。

(引張弾性率) JIS R-7601に準拠し、オリエンテック社製のテンシロンRTM25引張試験器を使用して測定した。

(比表面積) 日本ベル社製のベルソープ28SAを使用して測定した。

【0025】[実施例1] フェノール1000g、37重量%ホルマリン733.2g、シュウ酸5gを攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に仕込み、40分間で100℃に昇温し、その後この温度を4時間保持した。200℃まで加熱して脱水濃縮した後、冷却することにより、フェノール樹脂を得た。次に、このフェノール樹脂の粉末と直径約3mmの高密度ポリエチレンのペレットを重量比で50:50となるように混合した。この混合樹脂100gを、混練押出試験機を用いて、150℃で50分間混練した。同様の混練を合計3回行った。

【0026】次に、得られた混合樹脂をノズル温度150℃で熔融紡糸し、海島型の未硬化複合繊維を得た。得られた未硬化複合繊維を塩酸-ホルムアルデヒド水溶液(塩酸18重量%、ホルムアルデヒド10重量%)中に96℃、24時間浸漬し、硬化繊維を得た。次に、この硬化繊維を、窒素気流中、600℃、10分の条件で炭素化し、海成分のポリエチレンを除去して、繊維径0.1～10μmのフェノール系極細炭素繊維を得た。得られたフェノール系極細炭素繊維について、引張強度、引張弾性率および比表面積を測定した。結果を表1に示す。

【0027】また、このフェノール系極細炭素繊維の電子顕微鏡写真を図1に示す。高密度ポリエチレン(海部分)が熱によって消失し、繊維軸方向に長く延びる多数の極細炭素繊維が形成されていることが確認された。

【0028】[比較例1] 実施例1で合成したフェノール樹脂を、ノズル温度150℃で熔融紡糸し、フェノール繊維の原繊維を得た。さらに得られた原繊維を塩酸-ホルムアルデヒド水溶液(塩酸18重量%、ホルムアルデヒド10重量%)中に96℃、24時間浸漬し、硬化繊維を得た。次に、この硬化繊維を窒素気流中、900℃、30分の条件で炭素化し、フェノール系炭素繊維を得た。得られたフェノール系炭素繊維について、引張強度、引張弾性率および比表面積を測定した。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	繊維径 (μm)	引張強度 (kg/mm^2)	引張弾性率 (kg/mm^2)	比表面積 (m^2/g)
実施例1	1	70	2500	960
比較例1	15	60	2500	420

【0030】表1に示した結果のように、フェノール樹脂とポリエチレンから海島型複合繊維を紡糸した後、炭素化することによって海成分であるポリエチレンを除いたフェノール系極細炭素繊維は、通常の方法で紡糸し、炭素化したフェノール系炭素繊維と同等以上の機械強度を持ち、かつこれまで不可能であった繊維径 $10\mu\text{m}$ 以下のフェノール系極細炭素繊維となる。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の複合繊維は、フェノール樹脂とポリエチレンを混練、熔融紡糸してなり、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維であるので、フェノール系極細炭素繊維の前駆体として好適に用いることができる。また、フェノール樹脂が硬化処理されていれば、炭化したときに比表面積の大きい炭素繊維を得やすくなる。また、本発明のフェノール系極細炭素繊維は、前記複合繊維を炭素化してなるものであるもので、耐熱性、耐薬品

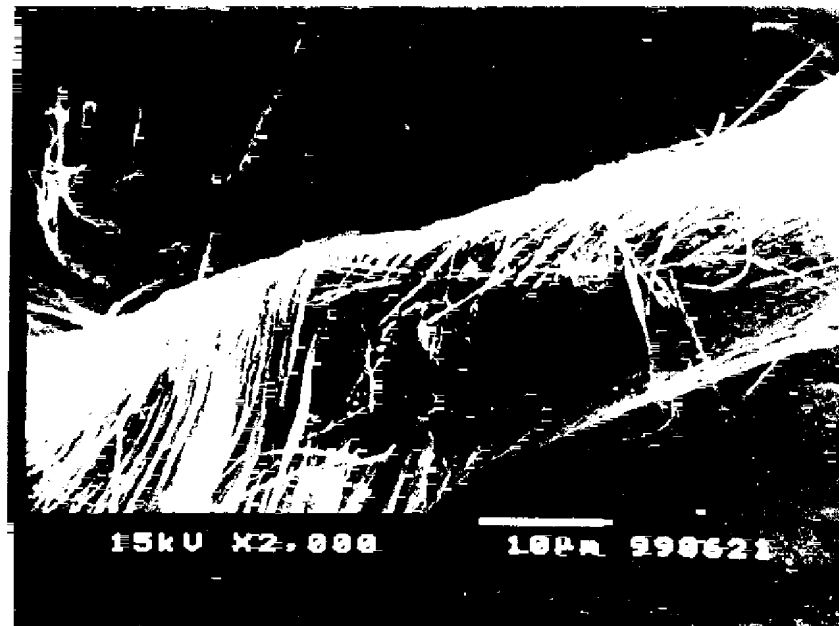
性等に優れ、比表面積が大きい。

【0032】また、本発明の複合繊維の製造方法は、フェノール樹脂とポリエチレンを混練した後、紡糸口金から押出して、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維を熔融紡糸する方法であるので、紡糸性、生産性に優れる。さらに、島成分のフェノール樹脂を硬化させた場合、炭化したときに比表面積の大きい炭素繊維となりやすい、炭素繊維前駆体として好適な複合繊維を得ることができる。また、本発明のフェノール系極細炭素繊維の製造方法によれば、前記フェノール系複合繊維の製造方法で得られた複合繊維を炭素化する方法であるので、作業環境が著しく改善され、フェノール系極細炭素繊維の製造も容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のフェノール系極細炭素繊維の集合体の電子顕微鏡写真である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 栗本 好章
群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学
工業株式会社内
(72)発明者 大谷 朝男
群馬県桐生市天神町1丁目5番地1号 群
馬大学工学部内

(72)発明者 笠原 直人
群馬県桐生市天神町1丁目5番地1号 群
馬大学工学部内
Fターム(参考) 4L037 FA03 FA06 FA12 PA46 PC05
4L041 AA07 BA04 BA05 BA16 BD20
CA35 CA37 DD01 DD03 DD14
EE06 EE20

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-073226

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl.

D01F 8/06

D01F 8/16

D01F 9/14

(21)Application number : 11-244123

(71)Applicant : GUN EI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.1999

(72)Inventor : KIMURA MASARU
KAKEGAWA YOSHITAKA
KURIMOTO YOSHIAKI
OTANI ASAO
KASAHARA NAOTO

(54) CONJUGATE FIBER, PHENOLIC ULTRAFINE CARBON FIBER AND PRODUCTION OF THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a conjugate fiber suitable as a precursor of an ultrafine carbon fiber, a phenolic ultrafine carbon fiber excellent in heat and chemical resistances, or the like, and having a great specific surface area and to provide both a method for producing the conjugate fiber excellent in spinnability, productivity and operating efficiency and a method for producing the phenolic ultrafine carbon fiber.

SOLUTION: This conjugate fiber which is an island-in-sea type conjugate fiber is produced by kneading a phenol resin with a polyethylene and melt spinning the resultant kneaded mixture and comprises a sea component that is the polyethylene and an island component which is the phenol resin. The phenolic ultrafine carbon fiber is obtained by carbonizing the conjugate fiber. The method for producing the conjugate fiber comprises kneading the phenol resin with the polyethylene and then extruding the kneaded mixture through a spinneret. Furthermore, the method for producing the phenolic ultrafine carbon fiber comprises carbonizing the conjugate fiber prepared by the method for producing the conjugate fiber.

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. ***** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is excellent in the suitable bicomponent fiber for the precursor of phenol system super-thin carbon fiber, heat resistance, chemical resistance, etc., and relates to phenol system super-thin carbon fiber with large specific surface area, and the manufacturing method which manufactures these with sufficient productivity.

[0002]

[Description of the Prior Art] The phenol system carbon fiber produced by carbonizing phenol system textiles is excellent in heat resistance, chemical resistance, conductivity, etc.

It is used in broad fields, such as thermal insulation, a sealant, and an electrode material.

Especially, the application to highly efficient adsorption material and catalyst support from the phenol system super-thin carbon fiber with a small fiber diameter having large specific surface area and adsorption rate is also expected. The use from a fiber diameter being small to high-density carbon fiber textile fabrics, a nonwoven fabric, etc. is also expected.

[0003] In order to manufacture phenol system super-thin carbon fiber, it is necessary to make super-thin phenol system textiles. As a method of making super-thin phenol system textiles using the art of the conventional melt spinning, How to make the delivery of resin of a spinneret a byway, gather spinning speed, and carry out melt spinning of the phenol fiber, Phenol resin and other resin are extruded from a special cap, melt spinning of the sea-island type bicomponent fiber is carried out, only resin of the sea component is mechanically removed using removal or a solvent, and the method of taking out only phenol resin of an island component, etc. are mentioned. And super-thin carbon fiber is manufactured by carbonizing these precursor textiles.

[0004] However, phenol resin used as the raw material of phenol system textiles is perfect amorphism nature.

Since the degree of polymerization is low, spinning is difficult.

The phenol system textiles obtained have intensity and insufficient ductility, and it had the fault that it was very weak. Therefore, by the method of gathering spinning speed, there was a problem that productivity will fall extremely, using the spinneret of a byway. Since cooling solidification of the breathed-out phenol resin will be carried out in the position very near a spinneret, the orientation effect at the time of spinning could hardly expect, but about 12 micrometers of the fiber diameter were a limit. Since phenol resin was weak, stretching treatment was not completed after spinning but the formation of thin ** of the phenol system textiles by extension was impossible as a matter of fact. since the shape of a cap became very complicated in using a special cap, it was impossible for productivity to have been markedly alike, and to have fallen and to have obtained a phenol fiber with a fiber diameter of 10 micrometers or less. Since a lot of solvents were needed in the case of the way a solvent etc. remove a sea component,

there was a problem of worsening work environment remarkably.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the bicomponent fiber which can be conveniently used for the purpose of this invention as a precursor of phenol system super-thin carbon fiber, It is in providing the manufacturing method of a bicomponent fiber and the manufacturing method of phenol system super-thin carbon fiber which were excellent in heat resistance, chemical resistance, etc., and were excellent in phenol system super-thin carbon fiber with large specific surface area, spinning nature, productivity, and workability.

[0006]

[Means for Solving the Problem]That is, a bicomponent fiber of this invention is characterized by being kneading and a sea-island type bicomponent fiber whose sea component carry out melt spinning and is polyethylene and whose island component is phenol resin about phenol resin and polyethylene. As for phenol resin of an island component, it is desirable to carry out curing treatment. Phenol system super-thin carbon fiber of this invention carbonizes said bicomponent fiber.

[0007]A manufacturing method of a bicomponent fiber of this invention carries out melt spinning of the sea-island type bicomponent fiber whose sea component extrude from a spinneret and is polyethylene and whose island component is phenol resin, after kneading phenol resin and polyethylene. In a manufacturing method of a bicomponent fiber of this invention, it is still more desirable to stiffen phenol resin of an island component. A manufacturing method of phenol system super-thin carbon fiber of this invention carbonizes a bicomponent fiber obtained with a manufacturing method of said bicomponent fiber.

[0008]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention is explained in detail. Phenol resin concerning this invention carries out the condensation-polymerization reaction of phenols and the aldehyde under existence of a reaction catalyst, and is obtained. As phenols, phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, bisphenol A, a 2,3-xyleneol, 3,5-xyleneol, p-tertiarybutyl phenol, resorcinol, etc. are mentioned, for example. As aldehyde For example, formaldehyde, paraformaldehyde, hexamethylenetetramine, furfural, benzaldehyde, salicylaldehyde, etc. are mentioned.

[0009]The mole ratio of aldehyde and phenols is 0.6:1 to 0.86:1 preferably, although limitation in particular is not carried out. As a reaction catalyst, zinc compounds, such as hydroxy acid, such as organic acid, such as inorganic acid, such as chloride and sulfuric acid, oxalic acid, and Para toluenesulfonic acid, citrate, and tartaric acid, zinc chloride, and zinc acetate, etc. are mentioned, for example.

[0010]Phenol resin concerning this invention may not be limited to the thing of a linear molecule, but the thing of a branch-like molecule may be sufficient as it in part. That with which what consists of single phenol resin mixed two or more ingredients at an arbitrary rate may be used for the presentation. The molecular weight of phenol resin is also fusible in the suitable temperature requirement for melt spinning, although limitation in particular is not carried out, and as for the molecular weight, in order to have a suitable viscosity range for melt spinning, it is preferred that it is in the range of 500-50,000.

[0011]As polyethylene concerning this invention, high pressure process low density polyethylene, medium density polyethylene, The homopolymer of ethylene, such as high density polyethylene and straight-chain-shape low density polyethylene, or the copolymer of ethylene and alpha olefin; the copolymer of ethylene, such as an ethylene-vinyl acetate copolymer, and other vinyl system monomers, etc. are mentioned.

[0012]As alpha olefin by which copolymerization is carried out to ethylene, propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, etc. are mentioned, for example. As other vinyl system monomers, acrylic acid (meta), such as vinyl ester; (meta) acrylic acid, such as vinyl acetate, methyl acrylate (meta), ethyl acrylate (meta), and acrylic acid (meta) n-butyl, the alkyl ester of those, etc. are mentioned, for example.

[0013]Various additive agents may be added by the phenol system bicomponent fiber of this invention if needed. As an additive agent, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, paints, a color, etc. are mentioned.

[0014]Next, the manufacturing method of the bicomponent fiber of this invention and phenol system super-thin carbon fiber is explained. First, phenol resin and polyethylene are mixed and kneaded beforehand. This mixed resin is extruded from a spinneret by a molten state, a sea component is polyethylene and an island component carries out melt spinning of the bicomponent fiber of a sea-island type which is phenol resin. Curing treatment of the phenol resin of an island component is carried out, and the bicomponent fiber by which curing treatment was carried out is obtained. Subsequently, this bicomponent fiber by which curing treatment was carried out is carbonized under an inert atmosphere, and phenol system super-thin carbon fiber is obtained.

[0015]Although limitation in particular is not carried out, preferably, phenol resin is 10 to 60 % of the weight, polyethylene is 90 to 40 % of the weight, more preferably, phenol resin is 30 to 50 % of the weight, and polyethylene of the mixing ratio of phenol resin and polyethylene is 70 to 50 % of the weight. When there is a possibility that phenol system super-thin carbon fiber ***** sufficient in less than 10 % of the weight may become that phenol resin does not have less and phenol resin exceeds 60 % of the weight, a sea component is polyethylene and there is a possibility of becoming difficult to obtain the sea-island type bicomponent fiber whose island component is phenol resin.

[0016]Although limitation in particular is not carried out, the range of the temperature of kneading of phenol resin and polyethylene is 90-200 ** preferably, and the range of it is 120-160 ** more preferably. The time of kneading of phenol resin and polyethylene is suitably chosen by the quantity of resin, the mixing ratio of phenol resin and polyethylene, and the fiber diameter made into the purpose of phenol resin which is an island component, and limitation in particular is not carried out. For example, when kneading phenol resin and polyethylene by 50:50 (weight ratio), mixing time is mixed resin 100g per 40 to 60 minutes. A publicly known thing can be used as a kneading apparatus, for example, an extrusion machine type kneading machine, a roll mill, a Banbury mixer, a high-speed 2 axis continuous mixer, etc. are mentioned.

[0017]Although limitation in particular is not carried out, the range of the temperature at the time of melt spinning is 120-200 ** preferably, and the range of it is 140-170 ** more preferably. Although the aperture of a spinneret is suitably chosen by the fiber diameter of the bicomponent fiber made into the purpose and limitation in particular is not carried out, it is 0.2-0.5 mm more preferably 0.1-1.0 mm. A publicly known method can be used as a melting method, for example, an extrusion machine method, a melter method, etc. are held. Any method of an electric heat method, a steam heating method, and a thermal heating method is possible also for a heating method. Spinning speed is a part for 200-1,500-m/more preferably by 50-3,000-m/, although limitation in particular is not carried out. Once melt spinning may carry out melt kneading of phenol resin and the polyethylene, may carry out spinning of this directly with a molten state, kneads phenol resin and polyethylene and pelletizes them, it may carry out melt spinning of the pellet.

[0018]The method of curing treatment of phenol resin being performed by a publicly known method, for example, stiffening phenol resin by aldehyde under existence of a crosslinking catalyst, etc. are mentioned. As a crosslinking catalyst, basic catalysts, such as acid catalysts, such as chloride, sulfuric acid, nitric acid, oxalic acid, and p-toluenesulfonic acid, ammonia, calcium hydroxide, sodium hydroxide, a potassium hydrate, barium hydroxide, and sodium carbonate, are mentioned. Formaldehyde, paraformaldehyde, benzaldehyde, furfural, etc. are mentioned as aldehyde.

[0019]The reaction condition at the time of curing treatment A crosslinking catalyst and the kind of aldehyde, When it is suitably chosen by the amount used, a reaction method, etc., for example, uses formaldehyde as chloride and aldehyde as a crosslinking catalyst, 3-30 time processing is carried out at 60-110 °C using 5 to 20 % of the weight of chlorides, and the solution of 5 to 20 % of the weight of formaldehyde.

[0020]Carbonization of a bicomponent fiber is performed by a publicly known method. Nitrogen, argon, etc. are mentioned as inactive gas used by carbonization. the temperature of carbonization -- desirable -- the range of 600-1200 °C -- it is the range of 800-1,000 °C more preferably.

[0021]Since a sea component is polyethylene and the island component is a sea-island type bicomponent fiber which is super-thin phenol resin, the bicomponent fiber of this invention can be conveniently used as a precursor of phenol system super-thin carbon fiber. Since it is kneading and a thing which carries out melt spinning about phenol resin and polyethylene, it can manufacture without using complicated equipment and a special spinneret, and productivity is good and low cost. If curing treatment of the phenol resin is carried out, when it carbonizes, it will become easy to obtain carbon fiber with large specific surface area. Since it comes to carbonize the bicomponent fiber of this invention, it excels in heat resistance, chemical resistance, etc., and polyethylene of a sea component is removed by the pyrolysis, and since it is super-thin, the phenol system super-thin carbon fiber of this invention has large specific surface area.

[0022]Since the manufacturing method of the bicomponent fiber of this invention is the method of carrying out melt spinning after kneading phenol resin and polyethylene, Spinning nature is good and the suitable bicomponent fiber for the precursor of phenol system super-thin carbon fiber can be obtained by low cost, without dropping productivity, without using complicated equipment and a special spinneret. Phenol resin and polyethylene are kneaded and the following can be considered as a reason for the ability to manufacture the bicomponent fiber of a sea-island type by the method of carrying out melt spinning. Even if compatibility is bad and kneads these, phenol resin does not distribute phenol resin and polyethylene in polyethylene. Therefore, when spinning of this mixed resin is carried out, it is thought that phenol resin in polyethylene serves as a fiber axis and a pinstriped island component continuously prolonged in parallel.

[0023]When phenol resin of an island component is stiffened, and it carbonizes, carbon fiber with large specific surface area and a bicomponent fiber suitable as a carbon fiber precursor which becomes easily can be obtained. The manufacturing method of the phenol system super-thin carbon fiber of this invention, Since it is the method of carbonizing the phenol system bicomponent fiber obtained with the manufacturing method of said bicomponent fiber, only polyethylene of a sea component disappears by a pyrolysis, it becomes super-thin carbon fiber, the necessity that a solvent etc. remove a sea component is lost, work environment is improved remarkably, and super-thin carbon fiber is obtained easily.

[0024]

[Example] Hereafter, an example is shown and this invention is explained in detail. The measuring method of the physical properties of the phenol system super-thin carbon fiber in this example is as follows.

(Tensile strength) Based on JIS R-7601, it measured using the tensilon RTM25 tensile-test machine by a cage ene tech company.

(Modulus of elasticity in tension) Based on JIS R-7601, it measured using the tensilon RTM25 tensile-test machine by a cage ene tech company.

(Specific surface area) It measured using bell soap 28SA by a Japanese bell company.

[0025][Example 1] The phenol 1000g, the 37-% of the weight formalin 733.2g, and the oxalic acid 5g were taught to the reactor provided with the agitator and the reflux condenser, temperature up was carried out to 100 ** in 40 minutes, and this temperature was held after that for 4 hours. After heating and carrying out drying concentration to 200 **, phenol resin was obtained by cooling. Next, the powder of this phenol resin and the pellet of about 3 mm in diameter high density polyethylene were mixed so that it might be set to 50:50 by a weight ratio. This mixed resin 100g was kneaded for 50 minutes at 150 ** using the kneading cupping test machine. Same kneading was performed a total of 3 times.

[0026] Next, melt spinning of the obtained mixed resin was carried out with the nozzle temperature of 150 **, and the unhardened bicomponent fiber of the sea-island type was obtained. 96 ** of obtained unhardened bicomponent fibers were immersed for 24 hours into the chloride-formaldehyde solution (18 % of the weight of chlorides, 10 % of the weight of formaldehyde), and vulcanized fiber was obtained. Next, this vulcanized fiber was carbonized on 600 ** and the conditions for 10 minutes among the nitrogen air current, polyethylene of the sea component was removed, and phenol system super-thin carbon fiber with a fiber diameter of 0.1-10 micrometers was obtained. About the obtained phenol system super-thin carbon fiber, tensile strength, a modulus of elasticity in tension, and specific surface area were measured. A result is shown in Table 1.

[0027] The electron microscope photograph of this phenol system super-thin carbon fiber is shown in drawing 1. High density polyethylene (sea section) disappeared with heat, and it was checked that the super-thin carbon fiber of a large number prolonged for a long time in the direction of a fiber axis is formed.

[0028][Comparative example 1] Melt spinning of the phenol resin compounded in Example 1 was carried out with the nozzle temperature of 150 **, and original ** of the phenol fiber was obtained. 96 ** of original ** furthermore obtained were immersed for 24 hours into the chloride-formaldehyde solution (18 % of the weight of chlorides, 10 % of the weight of formaldehyde), and vulcanized fiber was obtained. Next, this vulcanized fiber was carbonized on 900 ** and the conditions for 30 minutes among the nitrogen air current, and phenol system carbon fiber was obtained. About the obtained phenol system carbon fiber, tensile strength, a modulus of elasticity in tension, and specific surface area were measured. A result is shown in Table 1.

[0029]

[Table 1]

	纖維徑 (μm)	引張強度 (kg/mm^2)	引張彈性率 (kg/mm^2)	比表面積 (m^2/g)
実施例 1	1	7 0	2 5 0 0	9 6 0
比較例 1	1 5	6 0	2 5 0 0	4 2 0

[0030]After carrying out spinning of the sea-island type bicomponent fiber from phenol resin and polyethylene like the result shown in Table 1, By carbonizing, spinning of the phenol system super-thin carbon fiber except polyethylene which is a sea component is carried out by the usual method, and it has the carbonized phenol system carbon fiber and the mechanical strength more than equivalent, and turns into phenol system super-thin carbon fiber with a fiber diameter of 10 micrometers or less which was impossible until now.

[0031]

[Effect of the Invention]it explained above -- as -- the bicomponent fiber of this invention -- phenol resin and polyethylene -- kneading -- melt spinning is carried out and a sea component is polyethylene.

Since the island component is a sea-island type bicomponent fiber which is phenol resin, if it can use conveniently as a precursor of phenol system super-thin carbon fiber and curing treatment of the phenol resin is carried out, when it carbonizes, it will become easy to obtain carbon fiber with large specific surface area.

Since the phenol system super-thin carbon fiber of this invention comes to carbonize said bicomponent fiber, it is excellent in heat resistance, chemical resistance, etc., and its specific surface area is large.

[0032]After the manufacturing method of the bicomponent fiber of this invention kneads phenol resin and polyethylene, it extrudes from a spinneret and a sea component is polyethylene.

Since the island component is the method of carrying out melt spinning of the sea-island type bicomponent fiber which is phenol resin, it excels in spinning nature and productivity.

When phenol resin of an island component is stiffened, and it carbonizes, carbon fiber with large specific surface area and a bicomponent fiber suitable as a carbon fiber precursor which becomes easily can be obtained. Since it is the method of carbonizing the bicomponent fiber obtained with the manufacturing method of said phenol system bicomponent fiber according to the manufacturing method of the phenol system super-thin carbon fiber of this invention, it is improved remarkably and work environment is easy also for manufacture of phenol system super-thin carbon fiber.

[Translation done.]